

542027 (4)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-238306 *Corres. to*
(43)Date of publication of application : 23.10.1986 *JP-B-6-75667*

(51)Int.Cl.

B01D 13/04
C08J 5/18

(21)Application number : 60-080371

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 17.04.1985

(72)Inventor : SHIMAGAKI MASAOKI
TANAKA KAZUSANE
NOGI TATSUO

(54) PREPARATION OF SEMIPERMEABLE MEMBRANE MADE OF POLYSULFONE RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a semipermeable membrane capable of taking water permeability and a fractional MW in a wide range, by adding a non-solvent or a swelling agent to a solution containing a polysulfone resin and a hydrophylic polymer prior to forming said solution into a membrane.

CONSTITUTION: The formation of a membrane is performed by using a film forming solution containing four components of a polysulfone resin, a hydrophylic polymer such as polyvinyl pyrrolidone, a solvent dissolving the above-mentioned polymer such as dimethylacetamide or dimethylsulfoxide and an additive having the compatibility with said solvent and coming to the good solvent for the hydrophylic polymer but coming to the non-solvent or swelling agent for the polysulfone resin. The content of the polysulfone resin is set to 5W50wt%, that of the hydrophylic polymer to 1W20wt% and that of the additive when water is used to 7wt% or less. In order to obtain high water permeability and a wide fractional MW, low phase separation temp. is set.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-75667

(24)(44)公告日 平成6年(1994)9月28日

(51)Int.Cl.⁹

B01D 71/68

識別記号

庁内整理番号

9153-4D

F I

技術表示箇所

発明の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願昭60-80371

(22)出願日 昭和60年(1985)4月17日

(65)公開番号 特開昭61-238306

(43)公開日 昭和61年(1986)10月23日

(71)出願人 999999999

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 島垣 昌明

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 田中 和実

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 野木 立男

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

審査官 山田 泰之

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリスルホン系樹脂半透膜の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリスルホン系樹脂と親水性高分子を混和溶解した溶液に該ポリスルホン系樹脂に対して非溶媒もしくは膨潤剤なる添加剤を加えた系を製膜原液として用い、成形した膜を架橋することを特徴とするポリスルホン系樹脂半透膜の製造方法。

【請求項2】 親水性高分子が、ポリビニルピロリドンである特許請求の範囲第1項に記載のポリスルホン系樹脂半透膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、ポリスルホン系樹脂半透膜の製造方法に関する。

【従来技術】

従来、半透膜の素材としては、セルロースアセテート・

ポリアクリロニトリル・ポリメタクリル酸メチル・ポリアミド等多数の高分子化合物が用いられてきた。一方、ポリスルホン系樹脂は、元来エンジニアリングプラスチックとして使用されてきたが、その耐熱安定性、耐酸・耐アルカリ性、そして生体適合性、耐汚染性が良好であることから、半透膜素材として注目されている。

ポリスルホン系樹脂をも用いた半透膜を得る方法として従来より例えば、ジャーナル・オブ・アプライド・ポリマー・サイエンス(20巻、2377~2394頁、1976年)及び、(同21巻、1883~1900頁、1977年)、特開昭58-194940号公報等が提案されている。しかし該樹脂は、分子間凝集力が強すぎて、表面の孔や貫通すべき内部の孔を閉塞してしまうため孔形成の制御が困難となる。このため、分画分子量が10万以下と小さくかつ透水性も小さいもののしか得られていない。

一方、近年、ポリスルホン系樹脂を用いた膜で、表面に大きな孔をあける試みとして、次のような手段が提案されている。

- ① 異種ポリマー間のミクロン相分離を利用する方法。
(特公昭48-176号公報、特開昭54-144456号公報、同57-50506号公報、同57-50507号公報、同57-50508号公報)
- ② 製膜後、抽出・溶出操作を有する方法。(特開昭54-26283号公報、同57-35906号公報、同58-91822号公報)
- ③ 製膜原液の準安定液体分散状態で製膜する方法。
(特開昭56-154051号公報、同59-58041号公報、同59-183761号公報、同59-189903号公報)
- ④ 紡糸時に工夫をこらす方法(特開昭59-228016号公報)

しかし、①の方法ではポリマー間の凝固速度の違いを利用しているのみで、分画分子量10万以上の大きな孔を得るに至っていない。その上、大量にブレンドするため、ポリスルホン系樹脂の本来の良好な性能が失われやすい。また、②の方法は、ブレンドポリマーの抽出と無機顆粒を溶出する大きく2つの方法に分類される。前者においては、ポリエチレングルコール、ポリビニルピロリドンが主たるポリマーであるが、十分な孔径を得ることや抽出操作が困難であった。後者の例では、前記特開昭58-91822号公報で、シリカパウダーを混入して製膜後、アルカリを用いて溶出させ、 $0.05\mu\text{m}$ 以上の大きな孔をあけるのに成功しているが、この製造方法では同一製膜原液から他の孔径分布をとる膜を製造することはできない。③の方法は製膜原液にポリスルホン系樹脂の非溶媒もしくは膨潤剤を大量に混合し、該製膜原液が相分離する直前のところで製膜するものである。かかる方法では、凝固浴の温度効果を有利に利用できない欠点がある。④の方法は、製膜時に高湿度の風を吹きつけること

で、該表面での孔径拡大を実現しているが、該方法では片面にしかその効果はなく、特に中空系膜に至っては、分画分子量は小さい範囲のものしか得られない。

これら従来のポリスルホン系樹脂半透膜の製造方法は、その製膜原液が低温で相分離する特徴を有するものである。このため製膜時に凝固浴中の非溶媒等と膜中の良溶媒との交換速度を上げようとして凝固浴温度を上げても製膜原液が均一系の方へ平衡移動するため、表面に緻密層ができやすいという欠点と、同じ原液から透水性・分画分子量を広範囲に持つ種々の半透膜を製造し得ないという欠点を有するものであった。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明者らは、上記欠点を解析し、鋭意検討した結果本発明に到達した。特に、透水性、分画分子量を広範囲にとることができ、かつ、目づまりや汚れがおこりにくい、ポリスルホン系樹脂半透膜の製造方法を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

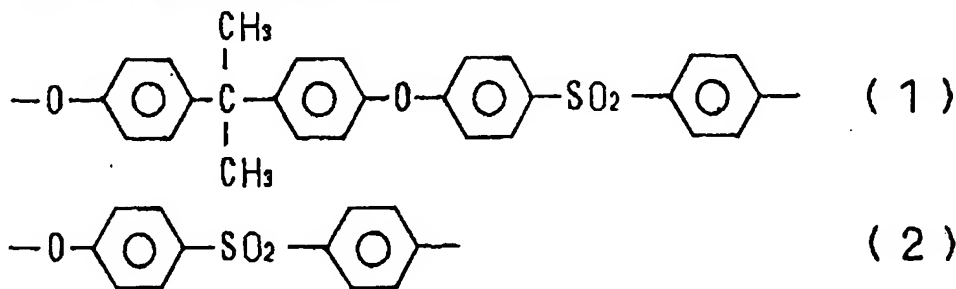
本発明は次の構成を有する。すなわち、

(1) ポリスルホン系樹脂と親水性高分子を混和溶解した溶液に該ポリスルホン系樹脂に対して非溶媒もしくは膨潤剤なる添加剤を加えた系を製膜原液として用い、成形した膜を架橋することを特徴とするポリスルホン系樹脂半透膜の製造方法。

(2) 親水性高分子が、ポリビニルピロリドンである特許請求の範囲第1項に記載のポリスルホン系樹脂半透膜の製造方法である。

本発明においてポリスルホン系樹脂半透膜を製造するために用いる製膜原液は、基本的にはポリスルホン系樹脂

(I)、親水性高分子(II)、溶媒(III)および添加剤(IV)からなる4成分系で構成される。ここで言うポリスルホン系樹脂(I)は、通常式(1)、または(2)



の繰り返し単位からなるものであるが、官能基を含んできたり、アルキル系のものであってもよく、特に限定するものではない。

親水性高分子(II)は、ポリスルホン系樹脂(I)と相溶性があり、かつ親水性を持つ高分子である。ポリビニルピロリドンが一番良く、他に変性ポリビニルピロリドン、共重合ポリビニルピロリドン、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレングリコール等が挙げられるが、これらに限定

されるものではない。

溶媒(III)は、ポリスルホン系樹脂(I)及び親水性高分子(II)を共に溶解する溶媒である。ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジオキサン等、多種の溶媒が用いられるが、特にジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドンが望ましい。

添加剤(IV)は、溶媒(III)と相溶性を持ち、親水性高分子(II)の良溶媒となり、かつ、ポリスルホン系樹脂(I)の非溶媒又は膨潤剤となるものであれば何でも良く、例えば、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ヘキサノール、1,4-ブタンジオール等がある。生産コストを考えると水が最も望ましい。添加剤(IV)は、ポリスルホン系樹脂(I)に対する凝固性を考え合わせた上で選択すれば良い。

これらのおのおのの組合せは任意であり、上記の性質をもつ組合せを考えるのは、同業者にとって容易なことである。また、溶媒(III)・添加剤(IV)は、2種類以上の化合物の混合系でも良い。

かかる製膜原液は、通常の相分離挙動である低温側で相分離するのと逆で、驚くべきことに高温側で相分離がおこる。このことから、凝固浴温度の効果も効率的に利用できるため、特に孔の大きな膜を作るのに非常に有利となる。この原理を以下説明する。

今、この製膜原液がある温度Tで均一系であるとする。この場合、添加剤(IV)は親水性高分子(II)によってポリスルホン系樹脂(I)に対して遮蔽される形となり、直接ポリスルホン系樹脂(I)と相互作用できなくなる。それゆえ、ポリスルホン系樹脂(I)は、親水性高分子(II)が混合されていない系においては当然凝固し、相分離しているような濃度まで添加剤(IV)を加えてもなお相分離することなく均一系を保っている訳である。ここで、温度を上げると、分子の運動性が上がることに、特に親水性高分子(II)と添加剤(IV)との結合が弱くなり、水素結合が切れ、親水性高分子(II)と結合していない添加剤(IV)の見かけ上の濃度が、温度Tのときより上昇する。このためポリスルホン系樹脂(I)と添加剤(IV)とが相互作用することにより、ひいては、ポリスルホン系樹脂(I)の凝固・相分離が引き起こされることになる。即ち、該製膜原液は、高温側で相分離をおこすことになる。さらに、この系の添加剤(IV)の量を増加させると、前記温度Tでもこの原液系においては、もはや親水性高分子(II)の温度Tにおける添加剤(IV)のかかえ込み量以上の添加剤(IV)が加えられたことで、製膜原液は相分離する。しかし、さらに温度を下げると親水性高分子(II)の分子運動性が下がり、添加剤(IV)との結合量が増大し、見かけの添加剤(IV)濃度が下がることで、結果的に系は再び均一系となる。再び温度を上げると、系は不均一になるが、こんどは親水性高分子(II)を添加すると、親水性高分子(II)が添加剤(IV)と結合する量が増え、再び系は均一になる。以上のように、この製膜原液の相分離挙動は通常の逆であり、また相転移に可逆性を有する。

該製膜原液の組成として、ポリスルホン系樹脂(I)は、製膜可能でかつ膜としての特性を有する濃度範囲であれば良く、5~50重量%である。高い透水性、大きな分画分子量を得るためにはポリマー濃度は下げるべき

で、この場合望ましくは5~20重量%である。5重量%未満では、製膜原液の十分な粘度を得ることができず、膜を形成できなくなる。また、50重量%を越えると貫通孔を形成しにくくなる。親水性高分子(II)は、特にポリビニルピロリドンの場合、GAF社から分子量36万、16万、4万、1万のものが市販されており、これを使うのが便利であるが、もちろんそれ以外の分子量のものを使用してもかまわない。ただし、親水性高分子(II)の添加の理由の1つとして増粘効果もあるため、添加量は高分子量のものを用いるほど少量で良く、かつまた相分離現象の温度依存性の逆転も顕著になるため透水性の高い膜を得るためには有利である。ポリビニルピロリドンの添加量は、1~20重量%、特に3~10重量%が望ましいが、用いるポリビニルピロリドンの分子量に左右される。一般に添加量が少なすぎる場合、分子量が低すぎる場合は相分離の逆転現象は得難く、ポリマー濃度が高く、ポリマー分子量が大きすぎると、製膜後の洗浄が困難となる。それ故、分子量の異なるものを混合して役割分担し用いるのも一つの方法となる。以上2つの高分子を溶媒(III)に混合溶解する。ここへ、添加剤(IV)を添加するが、特に水の場合、ポリスルホン系樹脂にとって凝固性が高いため、7重量%以下、特に1~5重量%が望ましい。凝固性が小さな添加剤を用いるときは添加量が多くなることは容易に推測される。本発明では、この第4成分が、添加されるため、親水性高分子の量を少なくすることができる。添加剤(IV)の濃度が高くなるにつれ、製膜原液の相分離温度は低下してくる。相分離温度の設定は、求める膜の透水性や分画分子量により随意にすればよく、例えば、高い透水性・分画分子量を得るためには製膜時に相分離を強力に促進するため低い相分離温度を設定すれば良い。また、凝固浴の温度を高くしても同様の効果は得られる。本発明で用いる製膜原液は、低温で均一系となるため、原液安定性も良い。以上の条件のもとでポリスルホン系樹脂半透膜を得る。製膜操作は、公知技術を用いれば良い。平膜については、該製膜原液を平坦な基板上に流展し、その後凝固浴中に浸漬する。中空糸膜については、中空形態を保つため、注入液を用いる。注入液は、製膜原液に対して凝固性の高いものより、低いものを用いた方が糸安定性は良いが、凝固浴温・相分離温度・口金温度との相関で中空糸膜内壁の平滑性が変化するので、適宜最良組成を決めれば良い。ポリスルホン系樹脂に不活性なデカン・オクタン・ウンデカン等の炭化水素を用いても良い。また気体を注入して中空形態を保持させてもよい。乾式長は0.1~20cmであり、特に0.5~5cmが糸安定性も良く、さらに望ましい。同一組成、同一条件で製膜した場合、中空糸膜より平膜の方が表面に開孔する孔の直径は大きくなる傾向がある。

かかる方法で得たポリスルホン系樹脂半透膜は、膜中に親水性高分子を残存させることによって、水濡れ性を改

善することもできるし、また残存親水性高分子が水溶性の場合も、 γ 線や熱により架橋させ、水に対して不溶化処理をしておくことも可能で、完全ドライ膜を製造することも可能である。

〔実施例〕

以下の実施例によって本発明をさらに詳細な説明する。以下、用いた測定法は次のとおりである。

(1) 透水性

中空糸膜の場合は、両端に環流液用の孔を備えたガラス製のケースに該中空糸膜を挿入し、市販のポッティング剤を用いて小型モジュールを作製し、37℃に保って中空糸内側に水圧をかけ膜を通して外側へ透過する一定時間の水の量と有効膜面積および膜間圧力差から算出する方法で透水性能を測定した。

平膜の場合は、攪拌円筒セルを用いて同様にして測定した。

実施例 1

ポリスルホン（ユーデルP-3500）15部、ポリビニルピロリドン（K90）8部、1,4-ブタンジオール7部をジメチルアセトアミド70部に加え、加熱溶解した。この製膜原液は、70℃で相分離するように1,4-ブタンジオールをさらに微量添加して調製した。ペーカー式アプリケーションターを用い、60℃保温でガラス板上に流展後、50℃の水凝固浴で凝固させた。平均孔径約1 μ m、透水性50000 $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$ の膜を得た。

ここで言う平均孔径とは、膜表面の電子顕微鏡写真から求めたものである。

この膜を含む状態で γ 線処理したあと溶出物試験を行なったところ、溶出物はほとんどなかった。

実施例 2

実施例1と同じ原液を用いて、原液を30℃に保って同様に製膜した。平均孔径は、約0.7 μ mで、透水性は36000 $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$ であった。

実施例 3

ポリスルホン（ユーデルP-3500）15部、ポリビニルピロリドン（K90）7部、2-プロパノール12部をジメチルアセトアミド66部に加え、加熱溶解した。この製膜原液はさらに、2-プロパノールを微量添加し、35℃で相分離するように調製した。ペーカー式アプリケーションターを用いて、30℃保温でガラス板上に流展し25℃の水凝固浴で凝固させた。平均孔径約0.4 μ mの膜を得た。透水性は、13000 $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$ であった。

実施例 4

実施例1と同じ組成の原液を外径1.0mm、内径0.7mmの環状オリフィスからなる口金孔内から注入液としてジメチルアセトアミド/水=85/15を注入しつつ吐出させ、口金面から1.0cm下方に設置した51℃に保温した水を有する凝固浴に通過させ、通常の方法で水洗後カセにまき取り、中空糸条膜を得た。口金は60℃に保温した。得られた中空糸膜の、透水性は1320 $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$ の性能を

示した。

さらに、この中空糸膜を175℃5時間処理しポリビニルピロリドンを熱架橋したところ、透水性は15800 $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$ になった。水洗後溶出物試験を行なったところ、溶出物はほとんどなかった。

実施例 5～6

実施例4と同じ原液で、凝固浴温度、口金温度を変えて中空糸膜を得た。

	凝固浴温度(℃)	口金温度(℃)	透水性 ($\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$)
実施例5	22.5	25	350
実施例6	50	26	770

実施例 7

ポリスルホン15部、ポリビニルピロリドン（K90）8部、水2部をジメチルアセトアミド75部に加熱溶解し、65℃で相分離がおこるように調製した。注入液にジメチルアセトアミド/水=85/15を用いて、実施例4と同様に中空糸膜を得た。凝固浴の水温は70℃、口金は60℃に保温して行なった。透水性1980 $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$ の性能を得た。

実施例 8

ポリスルホン15部、ポリビニルピロリドン（K30）10部、水2部をジメチルアセトアミド73部に加熱溶解し、35℃で相分離をおこすように調製した。実施例4と同様に、凝固浴温度72℃、口金温度36℃で紡糸した。得られた中空糸膜は透水性12000 $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$ の性能を有した。

比較例 1

ポリスルホン12部、ポリビニルピロリドン6部をN-メチルピロリドン82部に加え、加熱溶解した。この原液を50℃に保温し、実施例1と同様に製膜した。透水性は600 $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$ と低いものであった。

比較例 2

比較例1の原液で、原液と室温に保って同様に製膜した。透水性は250 $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$ であった。

比較例 3

ポリスルホン15部、ジメチルアセトアミド83部に水2部を加え、加熱溶解し比較例1と同様に製膜したが、透水性は25 $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$ と低いものしか得られなかった。

比較例 4

比較例1～2の膜に、ポリビニルピロリドンの抽出、熱架橋処理と施すと、透水性はほとんど0となった。

〔発明の効果〕

本発明は高温側でミクロン相分離する製膜原液を用いるので、ポリスルホン系樹脂半透膜の、透水性、分画分子量を広範囲にとることができる。原液条件、製膜条件を適切に選ぶことにより、複合膜の支持体も製造可能であ

る。かつ、得られるポリスルホン系樹脂半透膜は、目づまり、汚れに対して強いため、逆浸透膜から、高性能限外濾過膜（あるいは精密濾過膜）まで、一般産業用途及

びメディカル分野の血液成分分離膜として使用することができる。

フロントページの続き

(56) 参考文献 特開 昭59-139902 (J P, A)
特開 昭58-24305 (J P, A)
特開 昭55-31474 (J P, A)
実開 昭59-162901 (J P, U)